

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. November 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/095517 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08, 18/66, 18/73, C09D 175/04
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04604
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. Mai 2003 (02.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 21 220.1 13. Mai 2002 (13.05.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **TREIBER, Reinhard** [DE/DE]; Rohrbacher Str.116, 69181 Leimen (DE). **HÄBERLE, Karl** [DE/DE]; Allerheiligenstr. 15, 67346 Speyer (DE). **HÖRNER, Klaus, Dieter** [DE/DE]; Burgstrasse 28, 68165 Mannheim (DE). **BINGEMANN, Rudolf** [DE/DE]; Hauptstr. 76, 67136 Fussgönheim (DE). **HOFER, Bruno** [DE/DE]; St.-Josefs-Gasse 3, 67067 Ludwigshafen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS POLYURETHANE PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE POLYURETHANZUBEREITUNGEN

WO 03/095517 A1

(57) Abstract: The invention relates to aqueous polyurethane preparations, containing a polyurethane consisting of at least one organic isocyanate having no lateral alkyl groups, at least one alcohol that is at least bivalent and has a numerical average molecular weight ranging from 400 to 6000, at least one alcohol that is at least bivalent and has a numerical average molecular weight ranging from 62 to 399, at least one carboxylic acid having at least one hydroxy group in given proportions. The invention also relates to the use of said preparations and to substrates coated with the inventive preparations.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Polyurethanzubereitungen, enthaltend ein Polyurethan, das aufgebaut ist aus - wenigstens einem keiner lateralen Alkylgruppen aufweisenden organischen Isocyanat, - wenigstens einem mindestens zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000, - wenigstens einem mindestens zweiwertigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399, - wenigstens einer wenigstens eine Hydroxygruppe aufweisende Carbonsäure in gegebenen Mengenverhältnissen deren Verwendung und Substrate, die mit diesen beschichtet sind.

REST AVAILABLE COPY

Wässrige Polyurethanzubereitungen

Beschreibung

5

Die zur Beschichtung von Substraten wie z.B. Holz, Metall, Kunststoff, Textilien oder Leder verwendeten Polyurethandispersionen ergeben in der Regel hochglänzende Polymerfilme.

10 Bei einigen Anwendungen, z.B. bei der Beschichtung von Automobilledern und Polsterledern, sind jedoch Beschichtungen mit einem möglichst geringen Glanzgrad gefragt. Dieser geringe Glanzgrad soll sich auch durch Reibung, wie sie bei der Benutzung auftritt, nicht verändern; das heißt, die Beschichtung soll in möglichst

15 geringem Maße rückpolierbar sein. Darüber hinaus soll die Beschichtung keine Veränderung des Farbtones des Substrates bewirken; so soll z.B. ein schwarz gefärbtes Leder durch die Beschichtung nicht grau werden.

20 Die DE-A1 4 016 713 beschreibt Mischungen von Polymerdispersionen, die unterhalb von 70°C filmbildend sind, mit Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen, die unterhalb von 70°C nicht filmbildend sind, zur Herstellung mattierter Beschichtungen. Nachteilig an diesen Mischungen ist, dass zu ihrer Herstellung zwei verschiedene Dispersionen bereitgestellt werden müssen, was erhöhten synthetischen Aufwand bedeutet.

25 Die DE-A1 4 017 525 beschreibt wässrige Polyurethanzubereitungen, die ein Polyurethan enthalten, das aus wenigstens einem 30 lateralen Seitengruppen aufweisenden Diisocyanat und wenigstens einem wenigstens eine laterale Seitengruppe aufweisenden Diisocyanat erhalten wird. Die Beschichtungen, die mit diesen Dispersionen erhalten werden, genügen jedoch bezüglich der Rückpolierbarkeit nicht mehr heutigen Ansprüchen. Weiterhin zeigen die so 35 erhältlichen Dispersionen Stabilitätsprobleme.

40 Die Aufgabe der Erfindung bestand also darin, Polyurethan-Dispersionen zur Verfügung zu stellen, die folgenden Anforderungen genügen:

40

- daraus erhaltene Beschichtungen sollen einen möglichst niedrigen Glanzgrad aufweisen.
- der Glanzgrad soll sich durch Reiben nicht wesentlich verändern (keine Rückpolierbarkeit).

- der Farbton des Substrats soll durch die Beschichtung nicht wesentlich verändert werden.
- die genannten Eigenschaften sollen durch Verwendung einer 5 einzigen Polyurethan-Dispersion erhalten werden.
- mit den Polyurethan-Dispersionen behandelte Leder sollen gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

10 Die Aufgabe wurde gelöst durch wässrige Polyurethanzubereitungen, enthaltend 10 bis 60 Gew.-% wenigstens eines Polyurethans A, das aufgebaut ist aus

- a) wenigstens einem keinem lateralen Alkylgruppen aufweisenden 15 organischen Isocyanat [Monomere I],
- b) gegebenenfalls wenigstens einem wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweisenden organischen Isocyanat [Monomere II],
- c) wenigstens einem mindestens zweiseitigen Alkohol eines zah- 20 lenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000 [Monomere III],
- d) wenigstens einem mindestens zweiseitigen Alkohol eines zah- 25 lenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399 [Monomere IV],
- e) wenigstens einer wenigstens eine Hydroxygruppe aufweisende Carbonsäure [Monomere V],
- f) keinem, einem oder mehreren wenigstens zwei >N-H-Gruppen auf- 30 weisenden Polyamin [Monomere VI],
- g) keiner, einer oder mehreren wenigstens eine alkoholische OH- Gruppe und wenigstens eine >N-H-Gruppe aufweisenden Verbin- 35 dung [Monomere VII] und
- h) keinem, einem oder mehreren einwertigen Polyetheralkohol [Monomere VIII]

40 mit der Maßgabe, dass die Mengen der eingebauten Monomeren I bis VIII so bemessen sind, dass die

(-OH + >N-H) / NCO-Äquivalentverhältnisse für die eingebauten

45 Monomere III/Monomere I+II	0,1 bis 0,75,
Monomere IV/Monomere I+II	0,2 bis 0,8,
Monomere V/Monomere I + II	0,05 bis 0,5,

Monomere VI/Monomere I + II 0 bis 0,4,
 Monomere VII/Monomere I + II 0 bis 0,4,
 Monomere VIII/Monomere I + II 0 bis 0,2 und

5 für die Summe der Monomeren III bis VIII/Monomere I+II 0,80 bis 1,25 betragen, die Gesamtmenge aus Monomeren I und Monomeren II 50 bis 100 Mol-% an Monomeren I enthält und pro Kilogramm Polyurethan A in der wässrigen Zubereitung 50 bis 2000 mmol der Carboxygruppen der eingebauten Monomeren V neutralisiert vorliegen.

10 Außerdem betrifft die Erfindung das Verfahren zur Herstellung dieser Zubereitungen als Beschichtungsmittel, besonders für Beschichtungen, die einen geringen Glanzgrad sowie eine geringe Rückpolierbarkeit aufweisen.

15 Als Monomere I, deren organisches Grundgerüst keine laterale Alkylgruppe aufweist, kommen Mono-, Di- oder Polyisocyanate oder Gemische davon in Betracht, bevorzugt die aliphatischen Diisocyanate Hexamethylendiisocyanat und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexyl-
 20 methan.

Als Monomere II, deren organisches Grundgerüst wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweist, kommen Mono-, Di- oder Polyisocyanate oder Gemische davon in Betracht, bevorzugt sind Isocyanate
 25 wie Trimethylhexandiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, Tetramethylxylylendiisocyanate, sowie davon abgeleitete Carbodiimid-, Allophanat-, Isocyanurat-, Urethan- oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate verstanden. Bevorzugt sind Diisocyanate, unter denen die aliphatischen Diisocyanate, insbesondere das 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan und die Trimethylhexandiisocyanate, besonders bevorzugt werden. Vorzugsweise enthalten die lateralen Alkylgruppen der Monomeren II 1 bis 3 C-Atome, besonders bevorzugt 1 C-
 35 Atom pro lateraler Alkylgruppe.

Werden bei den Monomeren I oder II Monoisocyanate mitverwendet, wird deren Anteil vorzugsweise so bemessen, dass sie zur Gesamtmenge der Isocyanatgruppen innerhalb der Monomeren I bzw. II jeweils höchstens 10 Mol-% an Isocyanatgruppen beitragen. In vorteilhafter Weise weisen sowohl die Monomeren I als auch die Monomeren II eine mittlere NCO-Funktionalität von 2 auf. Besonders vorteilhaft sind Monomerenmischungen I und/oder II, die ausschließlich aus Diisocyanaten zusammengesetzt sind. Ferner enthält die Gesamtmenge aus Monomeren I und II vorzugsweise 50 bis 100, besonders bevorzugt 70 - 100, ganz besonders bevorzugt mehr

als 90 bis einschließlich 100, insbesondere 95 bis 100 und außergewöhnlich bevorzugt 100 Mol-% an Monomeren I.

Geeignete Monomere III sind insbesondere zwei- oder mehrwertige
5 Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wobei die zweiwertigen bevorzugt sind. Als Polyesterpolyole kommen vor allem die an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Alkoholen mit mehrbasischen Carbonsäuren in Betracht, wobei die alkoholische Komponente im Überschuss eingesetzt wird. Die mehrbasischen Carbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer, heterocyclischer oder ethylenisch ungesättigter Natur sein sowie gegebenenfalls Halogenatome als Substituenten tragen. Anstelle der mehrbasischen Carbonsäuren können auch deren Anhydride verestert werden. Als Beispiele für geeignete mehrbasische Ausgangscarbon-
10 säuren seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure. Als im Überschuss einzusetzende mehrwertige Alkohole seien genannt:

Ethandiol-(1,2), Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butan-
diol-(1,2), Butandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Butendiol-(1,4),
25 Butindiol-(1,4), Pentandiol-(1,5) und seine Stellungsisomeren,
Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan,
2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propan, 2-Methyl-1,3-propandiol,
Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylethan, Hexan-
triol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Diethylenglycol, Triethylen-
30 glycol, Tetraethylenglycol, Polyethylenglycol mit einer Molmasse von 378 bis 900, bevorzugt von 378 bis 678, Poly-1,2-propylenglycol oder Poly-1,3-propandiol mit einer Molmasse von 134 bis 1178, bevorzugt 134 bis 888, Poly-THF mit einer Molmasse von 162 bis 2000, bevorzugt zwischen 378 und 1458, besonders bevorzugt 378
35 bis 678.

Bevorzugt sind Polyesterpolyole aus Diolen und Dicarbonsäuren. Ferner eignen sich als Polyesterpolyole die Anlagerungsprodukte von Lactonen bzw. Lactongemischen an als Startermoleküle eingesetzte zweiwertige Alkohole. Beispiele für bevorzugte Lactone sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton oder Methyl- ϵ -caprolacton.

Geeignete Startermoleküle sind insbesondere die bereits als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole.

Selbstverständlich eignen sich auch Polyester aus Hydroxycarbon-säuren als Monomere III. Ferner sind auch Polycarbonate, wie sie z.B. aus Phosgen oder Diphenylcarbonat und den als Aufbaukompo-nenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkoholen im Überschuss erhältlich sind, als Polyester geeignete Monomere III.

Als als Polyetherpolyole geeignete Monomere III kommen vorzugs-weise Polyetherdiole in Betracht, wie sie z. B. durch Bortrifluo-10 rid katalysierte Verknüpfung von Ethylenoxid, Propylenoxid, Buty-lenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst oder untereinander, oder durch Anlagerung dieser Verbin-dungen, einzeln oder im Gemisch, an Starterkomponenten mit reak-tionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, mehrwertigen Alkoholen 15 oder Aminen wie Ethandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), 1,2- oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan oder Anilin erhältlich sind, in Betracht. Weiterhin sind Polyéther-1,3-Diole, z. B. das an einer OH-Gruppe alkoxylierte Trimethylolpropan, dessen Alkylenoxidkette mit einem 1 bis 18 C-Atome enthaltenden Alkylrest abgeschlossen 20 ist, vorzugsweise eingesetzte Monomere III.

Monomere IV können zwei- oder mehrwertige Alkohole sein, unter denen die zweiwertigen bevorzugt sind.

25 Als Monomere IV kommen unter anderen die als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole III genannten niedermolekularen Polyole sowie mehrwertige Alkohole wie Trimethylolbutan, Trimethylolpro-paan, Trimethylethan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneo-pentylglykolester, Pentaerythrit, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Me-thyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, Glycerin, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol oder Zuckeralkohole wie Sorbit, Mannit, Digly-30 cerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit oder Isomalt in Betracht. Vorzugsweise werden lineare 1,ω-Dihydroxyalkane, besonders bevorzugt Butan-diol-(1,4) und Hexandiol-(1,6), in Polyurethan A eingebaut. Be-sonders bevorzugt bestehen sowohl die Monomeren III als auch die 35 Monomeren IV ausschließlich aus zweiwertigen Alkoholen. In vor-teilhafter Weise werden die Mengen der in das wenigstens eine Po-lyurethan A eingebauten Monomeren III und IV so bemessen, dass das molare Verhältnis ihrer alkoholischen -OH Gruppen (IV : III) 40 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 6 beträgt.

Wenigstens eine Hydroxygruppe (-OH) aufweisende Carbonsäuren [Monomer V] sind solche Verbindungen, die mindestens eine, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein bis zwei und ganz besonders bevorzugt eine Carboxyfunktion (-COOH) oder deren anionische Formen, denen ein beliebiges Gegenion oder mehrere assoziiert sein kann, z.B. Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} oder Ba^{2+} . Weiterhin können als Gegenion die von Ammoniak oder Aminen, insbesondere tertiären Aminen, abgeleiteten Ammoniumionen oder quartäre Ammoniumionen, wie z.B. Ammonium, Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, Triethylammonium, Tributylammonium, Di-iso-Propyl-ethyl-ammonium, Benzylidimethylammonium, Monoethanolammonium, Diethanolammonium, Triethanolammonium, Hydroxyethyl-Dimethylammonium, Hydroxyethyl-Diethylammonium, Monopropanolammonium, Dipropanolammonium, Tripropanolammonium, Pyridinium, Piperazinium, N,N'-Dimethylpiperazinium, Morpholinium, Pyridinium, Tetramethylammonium, Triethylmethylammonium, 2-Hydroxyethyl-Trimethylammonium, Bis-(2-Hydroxyethyl)-dimethylammonium, Tris-(2-Hydroxyethyl)-methylammonium, als Gegenion assoziiert sein.

20

Bevorzugt ist Ammonium als Gegenion. Liegen mehrere verschiedene Gegenionen vor, so beträgt der Anteil von Ammoniumionen unter diesen bevorzugt 50 bis 100 Mol%, besonders bevorzugt 75 - 100 Mol%, ganz besonders bevorzugt 90 - 100 und insbesondere 100 Mol%.

25

Die wenigstens eine Hydroxygruppe aufweisenden Carbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein, verzweigt oder unverzweigt und gegebenenfalls substituiert.

30

Besonders bevorzugte Monomere V weisen 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf, ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 und insbesondere 4 bis 5.

Beispiele für Monomere V sind Hydroxyessigsäure, Weinsäure, Milchsäure, 3-Hydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylolessigsäure, Hydroxypivalinsäure oder Zuckersäuren wie Gluconsäure, Glucarsäure, Glucuronsäure, Galacturonsäure oder Schleimsäure (Galactarsäure), bevorzugt sind Milchsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Trimethylolessigsäure, Hydroxypivalinsäure und Glucuronsäure, besonders bevorzugt sind Milchsäure und Dimethylolpropionsäure und ganz besonders bevorzugt ist Dimethylolpropionsäure.

Die Monomere V können auch als Gemisch verwendet werden.

45

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen Polyurethane A, in denen in der wässrigen Zubereitung pro Kilogramm Polyurethan A 70 bis 1000 und besonders bevorzugt 100 bis 700 mMol der Carbonsäuren der eingebauten Monomeren V ionic-5 siert, d.h. in der anionischen Form vorliegen.

Die Monomeren VI weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 32 bis 500, vorzugsweise von 60 bis 300, auf. Es handelt sich ausschließlich um Polyamine, die keine tertiären Aminogruppen aufweisen. Beispiele für geeignete Monomere VI sind Diamine wie 1,2-Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDA), 4,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Triamine wie Diethylentriamin oder Tetramine wie N,N'-Bis-(3-aminopropyl)1,4-diaminobutan. Als Monomere VI kommen aber auch Ketimine, wie sie in der DE-B 27 25 589 beschrieben sind, Ketazine, wie diejenigen der DE-B 28 11 148 und der US-A 42 69 748, Aminsalze wie diejenigen in der US-A 42 92 226 oder Oxazolidine, wie sie in der DE-B 27 32 131 und der US-A 41 92 937 beschrieben werden, in Betracht. Hierbei handelt es sich um maskierte Polyamine, aus denen in Gegenwart von Wasser intermedial die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

Bevorzugt werden als Monomere VI Ethyldiamin, 1-Amino-3-amino-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDA) und 4,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan verwendet, besonders bevorzugt wird 1-Amino-3-amino-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDA) verwendet.

Das $(-\text{OH}^+ >\text{N}-\text{H})/\text{NCO}$ -Äquivalentverhältnis beträgt erfindungsgemäß für die eingesetzten Monomere VI/(I + II) 0 bis 0,4, bevorzugt 0 bis 0,2 und besonders bevorzugt 0,02 bis 0,2.

Als Monomere VII kommen insbesondere Aminoalkohole wie Ethanola-min, Isopropanolamin, Methylethanolamin sowie Aminoethoxyethanol in Betracht.

Die Monomeren VIII weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 10000, besonders bevorzugt von 1000 bis 5000, auf. Sie sind üblicherweise durch Alkoxylierung von niedermolekularen einwertigen Startermolekülen wie Methanol, Ethanol oder n-Butanol erhältlich, wobei als Alkoxylierungsmittel vorzugsweise Ethylenoxid oder Gemische von Ethylenoxid mit anderen Alkylenoxiden, insbesondere Propylenoxid, eingesetzt werden. Im Falle einer Alkoxylierung mit Alkylenoxidgemischen enthalten diese mit Vorteil wenigstens 40, mit besonderem Vorteil wenigstens 65 Mol-% Ethylenoxid. Der Gewichtsanteil der Monomeren

VIII, bezogen auf die Gesamtmenge der eingebauten Monomeren, soll zweckmäßigerweise 10 Gew.-% nicht übersteigen.

Weitere Beispiele von für den Aufbau der Polyurethane A geeigneten Monomeren I bis VIII sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, New York, Bd. 1, 1962, S. 32. bis 42, S. 44 bis 54 und Bd. II, 1964, S. 5 bis 6 und S. 198 bis 199 beschrieben. Vorzugsweise enthalten die Polyurethane A nur solche Monomeren I bis VIII eingebaut, die zwei Isocyanatgruppen oder zwei mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisen. Mit Vorteil werden die Monomeren I bis VIII in solchen Mengen in das wenigstens eine Polyurethan A eingebaut, dass der Gesamtzahl der Isocyanatgruppen eine etwa äquivalente Gesamtzahl an mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Hydroxy- und Aminogruppen gegenübersteht. Vorzugsweise beträgt das Äquivalentverhältnis 0,9 bis 1,11 und besonders bevorzugt 0,95 bis 1,05.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen erfolgt zweckmäßigerweise so, dass man die Monomeren I bis V sowie gegebenenfalls die Monomeren VII und VIII in der Schmelze oder in Gegenwart eines inerten, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels wie Aceton, Tetrahydrofuran, Butanon, Diethylketon, cyclische oder offenkettige Carbonate oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen von 20 bis 160, bevorzugt 50 bis 100°C umsetzt, wobei die Reaktionsdauer üblicherweise 2 bis 10 h beträgt. Durch die Mitverwendung von in sich bekannter Weise katalytisch wirksamen Substanzen wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat oder 1,4-Diazobicyclo-(2,2,2)-octan, normalerweise in Mengen von 10 bis 100 ppm, bezogen auf die lösungsmittelfreie Reaktionsmischung, kann die Umsetzung beschleunigt werden. Anschließend wird gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel verdünnt, ionogene Gruppen der Monomeren V durch Neutralisation gegebenenfalls ionisiert, Wasser zugegeben und gegebenenfalls die Monomeren VI eingerührt. Danach werden üblicherweise die gegebenenfalls mitverwendeten organischen Lösungsmittel abdestilliert, weshalb solche Lösungsmittel bevorzugt sind, deren Siedepunkt unterhalb des Siedepunktes von Wasser liegt. Werden Monomere VI in das Polyurethan A miteingebaut, so erfolgt ihre Zugabe zu der das aus den übrigen Monomeren aufgebaute Polyurethan enthaltenden wässrigen Reaktionsmischung, vorzugsweise durch Einröhren bei Temperaturen von 20 bis 50°C. Gegebenenfalls können die Monomere VI auch vor der Dispergierung mit Wasser zugegeben werden.

45 Die zugegebene Wassermenge wird üblicherweise so bemessen, dass die erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen einen Feststoffgehalt von 10 bis 80 Gew.-% aufweisen. Die in den Zube-

reitungen enthaltenen Polyurethane weisen, abgesehen von in N,N-Dimethylformamid (DMF) unlöslichen Vertretern, in DMF in der Regel einen K-Wert von 20 bis 80 auf. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zur DIN 53 726 bei 23 °C bestimmt wird. Er enthält die Fließgeschwindigkeit einer 1 gew.-%igen Lösung des Polyurethans in DMF, relativ zur Fließgeschwindigkeit von reinem DMF und charakterisiert das mittlere Molekulargewicht des Polyurethans.

- 10 Bei der Herstellung wässriger Polyurethan-Dispersionen wird die Additionsreaktion, d.h. die Umsetzung der einzelnen Monomere untereinander, häufig unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt. Hierbei haben sich insbesondere organische Verbindungen des Zinns wie zum Beispiel Dibutylzinnidilaurat oder Zinn-(II)-octanoat gut bewährt. Es ist jedoch bekannt, dass derartige organische Verbindungen des Zinns u.a. eine hohe Toxizität aufweisen und sich wegen ihrer schlechten Abbaubarkeit in unerwünschter Weise in der Umwelt anreichern. Die üblicherweise verwendeten Diorganylverbindungen des Zinns sind zwar weniger gefährlich als
- 15 20 die sogenannten Triorganylverbindungen des Zinns, jedoch enthalten käufliche Präparate von Diorganylverbindungen des Zinns aufgrund der speziellen Herstellung stets auch gewisse Anteile an Triorganylverbindungen des Zinns. Alternativ werden auch andere metallorganische Verbindungen, d.h. solche mit mindestens einer kovalenten Metall-Kohlenstoff-Bindung, als Katalysatoren eingesetzt, beispielsweise Wismutorganyle.

Erfindungsgemäß wird bevorzugt auf Katalyse von jeglichen Metallorganylen verzichtet.

- 30 35 Die Polyaddition der oben genannten Monomere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitung kann besonders bevorzugt in Anwesenheit von Cäsiumsalzen erfolgen, wie in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10161156.0 vom 12.12.2001 beschrieben. Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei Verbindungen, in denen folgende Anionen eingesetzt werden: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, J⁻, O⁻CO₃, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_nH_{2n-3}O₂)⁻ sowie (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ sowie (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻ mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Ganz besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbe-

sondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

Die Cäsiumsalze werden in Mengen von 0,01 bis 10 mmol Cäsiumsalz 5 pro kg lösungsmittelfreier Ansatz eingesetzt. Bevorzugt werden sie in Mengen von 0,05 bis 2 mmol Cäsiumsalz pro kg lösungsmittelfreier Ansatz verwendet.

Die Cäsiumsalze können dem Ansatz in fester Form, bevorzugt je- 10 doch in gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösemittel sind polare, aprotische Lösemittel oder auch protische Lösemittel geeignet. Besonders geeignet sind neben Wasser auch Alkohole; ganz besonders geeignet sind Polyole, wie sie auch sonst als Bausteine für Polyurethane verwendet werden, wie z.B. Ethan-, Propan- und 15 Butandiole. Die Verwendung der Cäsiumsalze erlaubt es, die Polyaddition unter den üblichen Bedingungen zu führen.

Im Anschluss an die Umsetzung zum Polymer erfolgt bevorzugt eine Neutralisierung bis zu dem oben angegebenen Neutralisierungsgrad, 20 in Analogie zu dem Verfahren, wie es in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10127208.1 vom 5.6.2001 beschrieben ist. Hierfür ist insbesondere Ammoniak geeignet.

Der Gehalt an $\text{COO}^- \text{NH}_4^+$ nach der Neutralisierung sollte dabei bei- 25 spielsweise 50 bis 2000 mmol, bevorzugt von 100 bis 600 mmol/kg, besonders bevorzugt von 200 bis 500 und ganz besonders bevorzugt von 250 bis 500 mmol/kg liegen.

Nach der Neutralisation wird dann mit Wasser dispergiert und ggf. 30 Lösemittel abdestilliert. Durch die Zugabe von Wasser und das anschließende Entfernen des Lösemittels durch Destillation lässt sich insbesondere die gewünschte Feststoffkonzentration einstellen.

35 Durch die besondere Auswahl der Rohstoffe und ihrer Mengenverhältnisse enthalten die erfundungsgemäßen Polyurethan-Zubereitungen in der Polyurethan-Matrix unlösliche Partikel, deren mittlerer Durchmesser 1 bis 20 μm , besonders bevorzugt 2 - 15, ganz besonders bevorzugt 3 - 10 und insbesondere 3 bis 7 μm beträgt.

40 Wässrige Polyurethan-Dispersionen, die Partikel mit größeren Teilchendurchmessern enthalten, sind nicht stabil und zeigen auf Leder einen rauen Griff; kleinere Teilchendurchmesser zeigen keine Mattierungswirkung.

45

Die Polyurethan-Dispersionen können handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdikungsmittel, Vernetzer und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente enthalten:

5

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen eignen sich in vorteilhafter Weise als Bindemittel für Massen zum Beschichten, wenn aus technischen oder ästhetischen Gründen Beschichtungen mit reduziertem Oberflächenglanz erwünscht sind. Ge-
10 eignete Substrate sind Textil, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe, bevorzugte Substrate sind Textilien und Leder, besonders bevorzugt ist Leder. Bemerkenswerterweise weisen die bei Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen als Bindemittel erhältlichen Beschichtungen neben reduziertem Glanz eine erhöhte Abriebfestigkeit, Wasserbeständigkeit, Elastizität, geringe Rückpolierbarkeit, hohe Farbtiefe und einen angenehmen, warmen, weichen, ("schmalzigen") Griff auf. Mit besonderem Vorteil eignen sich die erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen daher als Bindemittel für Abschlussbeschichtungen auf Leder, die mit handelsüblichen Grundiermitteln vorbehandelt sein können, besonders Automobilleder und Polsterleder. Die erfindungsgemäßen wässrigen Zubereitungen können dabei für sich oder im Gemisch mit anderen Bindemitteln sowie üblichen Hilfsmitteln eingesetzt werden. Durch Abmischen mit anderen Bindemitteln, z.B. anderen Polyurethan-Dispersionen, kann der Glanzgrad auf ein gewünschtes Niveau eingestellt werden. Sie können durch Sprühen, Spritzen, Gießen, Rakeln, Tränkung oder in Form eines Films auf diese Gegenstände aufgetragen und anschließend getrocknet werden. Zweckmäßigerweise werden die erfindungsgemäßen
20 wässrigen Zubereitungen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und einer Viskosität von 10 bis 1500 m Pas (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer
25 Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹) aufgetragen.

30 Der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und einer Viskosität von 10 bis 1500 m Pas (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹) aufgetragen.

35 Der Einsatz der erfindungsgemäßen wässrigen Polyurethanzubereitungen als Bindemittel in Grundierbeschichtungen ist ebenfalls möglich.

Die mit den erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitungen erhältlichen Beschichtungen zeichnen sich durch eine geringe Rückpolierbarkeit und einen angenehmen, warmen, weichen ("schmalzigen") Griff aus.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und - ppm.

Beispiele

Vergleichsbeispiel

5 Eine Mischung aus 394 kg eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Neopentylglycol und Hexandiol-(1,6) (Hydroxylzahl 56 gemäß DIN 53 240), 90 kg Butandiol-(1,4), 0,1 kg Dibutylzinndilaurat, 72,5 kg 1-Isocyanato-3,3,5trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und 258,2 kg 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan wurde während 3 h
10 bei 70°C umgesetzt. Anschließend wurde mit 1000 kg Aceton verdünnt und auf 50°C abgekühlt. Anschließend wurden bei 50°C 48 kg einer 40 gew.-%igen wässrigen Lösung des Na-Salzes der N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure und 1250 kg Wasser eingerührt. Nach destillativer Entfernung des Acetons wurde eine ca.
15 40 gew.-%ige wässrige Polyurethanzubereitung erhalten.

Die Dispersion zeigte bei Lagerung nach vier Wochen einen dicken Bodensatz, der durch Schütteln oder Röhren nicht wieder homogen verteilt werden konnte.

20 1. Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitung

Z1:

25 In einem Rührkolben mit Rückflusskühler und Thermometer wurden 400 g (0,20 mol) Polytetrahydrofuran der OH-Zahl 56, 40,2 g (0,30 mol) Dimethyolpropionsäure und 100 g Butanon unter Röhren auf 80°C gebracht. Hierzu wurden in einem Guss 168 g (1,00 mol) Hexamethylendiisocyanat (HDI) gegeben. Nach 15 Minuten wurden dem Ansatz 47,2 g (0,40 mol) auf 45°C erwärmtes Hexandiol-1,6 zugefügt. Nach 15 Minuten wurden 70 g Aceton zugesetzt und bei 80°C weitere 200 Minuten gerührt. Dabei wurde die ansteigende Viskosität durch sukzessive Zugabe von zuerst insgesamt 200 g Butanon, dann insgesamt 200 g Aceton reduziert. 210 Minuten nach der Zugabe des Hexandiol wurde mit weiteren 500 g Aceton verdünnt und auf 30°C gekühlt. Der NCO-Gehalt der verdünnten Lösung wurde zu 0,49 Gew.% bestimmt (berechnet: 0,49 Gew.%). Dann wurden 17,0 g (0,1 mol) Isophorondiamin (IPDA) zugegeben und 60 Minuten bei 30°C gerührt.
30 Nach Zugabe einer Lösung von 18 g 25 %igem wässrigem Ammoniak in 80 g Wasser wurde durch Zugabe von 1300 g Wasser dispergiert und Aceton und Butanon im Vakuum abdestilliert.
35

40 Man erhielt eine wässrige Polyurethan-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 33 Gew.%.

Die Dispersion zeigte auch bei Lagerung über vier Wochen nur einen geringen Bodensatz, der durch Schütteln oder Rühren leicht wieder homogen verteilt werden konnte.

5 Ein dünner Film, der auf einen Objektträger aufgezogen wurde, zeigte unter dem Lichtmikroskop Partikel, deren mittlerer Durchmesser zu ca. 6 µm ausgemessen wurde.

10 2. Anwendung der erfindungsgemäßen PUD als Bindemittel für Be-
schichtungen

15 20 a) Automobilleder crust wurde mit einer handelsüblichen Grun-
dierung bestehend aus 250 g Wasser, 150 g Lepton® Schwarz N (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Luron® Mattie-
rung (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g Lepton® Filler CEN (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g Lepton Mattierung MF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Corialgrund® DN (BASF AG, Ludwigshafen), 250 g Astacin® Finish PUMN TF (BASF AG, Ludwigshafen) und 50 g Astacin® Finish PFM TF (BASF AG, Ludwigshafen) grundiert (Auftragsmenge: 1 Kreuz im Spritzauftrag), getrocknet, bei 80°C mit 200 bar 1,5 s lang geprägt und 3 Stunden lang gemillt.

25 30 Als Deckfarbe wurde eine Mischung aus 300 g Wasser, 150 g Lepton® Schwarz N (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Luron Mattierung (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g Lepton® Filler CEN (BASF AG, Ludwigshafen), 50 g Lepton Mattierung MF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Corialgrund® DN (BASF AG, Ludwigshafen), 250 g Astacin® Finish PUMN TF (BASF AG, Ludwigshafen), 100 g Astacin® Finish PFM TF (BASF AG, Ludwigshafen) und 30 g Astacin® Härter CN (BASF AG, Ludwigshafen) im Spritzauftrag aufgebracht (Auftragsmenge: 1 Kreuz).

35 40 Anschließend wurde ein Gemisch aus 380 g Wasser, 10 g Lepton® Schwarz N (BASF AG, Ludwigshafen), 40 g Lepton® Wachs WA (BASF AG, Ludwigshafen), 60 g Astacin® Härter CN (BASF AG, Ludwigshafen) und 500 g Z1 (BASF AG, Ludwigshafen), bei dem die Viskosität mit Lepton® Paste VL (BASF AG, Ludwigshafen) auf 25s Auslaufzeit im DIN-Becher 4 mm bei 23 °C gemäß DIN 53211 eingestellt worden war, im Spritzauftrag aufgebracht (Auftragsmenge: 2 Kreuz, Zwischenrocknung und abschließende Trocknung bei 80°C im Trockenkanal).

Reibechtheit nach IUF 450 (DIN EN ISO 11640), nasses Leder: keine Beschädigungen nach 500 Vorgängen,

5 Reibechtheit nach IFU 450, trockenes Leder: keine Beschädigung nach 2000 Vorgängen

Quellfestigkeit, Filz trocken gemäß IUF 450: keine Beschädigung nach 2000 Vorgängen

10 Benzinreibebechtheit gemäß IUF 450: keine Beschädigung und keine Verfärbung nach 10 Reibungen

15 Dauerbiegefestsigkeit gemäß IUP20 (DIN EN 13334):
trockenes Leder: keine Beschädigung nach 100.000 Vorgängen

nasses Leder: keine Beschädigung nach 20.000 Vorgängen

20 bei -10°C: keine Beschädigung nach 30.000 Vorgängen

25 Taber Test CS 10 (1000 g Belastung) (DIN 53109): keine Beschädigung nach 1000 Touren

Nach optischer Begutachtung konnte nach 2000 Trockenreibungen keinerlei Rückpolierbarkeit festgestellt werden.

30 b) Automobilledercrust wurde mit einer handelsüblichen Gründierung bestehend aus 350 g Wasser, 120 g Lepton® Schwarz N, 200 g Lepton® Filler CEN, 250 g Corialgrund® BAN, und 150 g Astacin ® Finish SUSI TF grundiert (Auftragsmenge: 20 g Trockenmasse/m²).

35 Anschließend wurde ein Gemisch aus 157 g Wasser, 3 g Lepton® Wachs WA, 18 g Astacin® Härter CN und 122 g Z1 aufgetragen (2 g nass/DIN A4), bei 80°C 5 Minuten im Umlaufschrank getrocknet, nochmals die gleiche Menge des Gemisches aufgetragen und abermals getrocknet.

40 Man erhielt ein beschichtetes Leder mit folgenden Eigenschaften:

Glanzgrad 20°: 0,1 60°: 0,5 85°: 0,4

45 gemessen mit einem Glanzmessgerät REFO 3D der Fa. Lange gemäß Bedienungsanleitung.

15

Zur Beurteilung der Rückpolierbarkeit wurde der Glanzgrad der Reibspur gemäß IUF 450 nach 2000 Vorgängen auf trockenem Leder gemessen.

5

Glanzgrad nach 2000 Reibungen: 60°: 0,5 85°: 0,6

10

Wie ersichtlich, war die erfindungsgemäße Polyurethanzubereitung nicht nur bezüglich der mechanischen Eigenschaften, sondern auch in puncto Rückpolierbarkeit hervorragend zur Beschichtung von Leder geeignet.

Es können extrem stark mattierte, nicht rückpolierbare Zurichtungen mit ausgezeichneter Schwarztiefe erreicht werden.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Wässrige Polyurethanzubereitungen, enthaltend 10 bis
5 60 Gew.-% wenigstens eines Polyurethans A, das aufgebaut ist
aus
 - a) wenigstens einem keinem lateralen Alkylgruppen aufweisenden organischen Isocyanat [Monomere I],
10
 - b) gegebenenfalls wenigstens einem wenigstens eine laterale Alkylgruppe aufweisenden organischen Isocyanat [Monomere II],
- 15 c) wenigstens einem mindestens zweiseitigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 400 bis 6000 [Monomere III],
- d) wenigstens einem mindestens zweiseitigen Alkohol eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 62 bis 399 [Monomere IV],
20
- e) wenigstens einer wenigstens eine Hydroxygruppe aufweisende Carbonsäure [Monomere V],
25
- f) keinem, einem oder mehreren wenigstens zwei >N-H-Gruppen aufweisenden Polyaminen [Monomere VI],
- g) keiner, einer oder mehreren wenigstens eine alkoholische OH-Gruppe und wenigstens eine >N-H-Gruppe aufweisenden Verbindung [Monomere VII] und
30
- h) keinem, einem oder mehreren einwertigen Polyetheralkoholen [Monomere VIII]
35 mit der Maßgabe, daß die Mengen der eingebauten Monomeren I bis VIII so bemessen sind, daß die $(-\text{OH} + >\text{N}-\text{H})/\text{NCO}$ -Äquivalentverhältnisse für die eingebauten
40 Monomere III/Monomere I+II 0,1 bis 0,75,
Monomere IV/Monomere I+II 0,2 bis 0,8,
Monomere V/Monomere I + II 0,05 bis 0,5,
Monomere VI/Monomere I + II 0 bis 0,4,
45 Monomere VII/Monomere I + II 0 bis 0,4,
Monomere VIII/Monomere I + II 0 bis 0,2 und

- für die Summe der Monomeren III bis VIII/Monomère (I+II). 0,80 bis 1,25 betragen, die Gesamtmenge aus Monomeren I und Monomeren II 50 bis 100 Mol-% an Monomeren I enthält und pro Kilogramm Polyurethan A in der wässrigen Zubereitung 50 bis 5 2000 mMol der Carboxygruppen der eingebauten Monomeren V anionisch vorliegen.
2. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer I ausgewählt ist unter Hexamethylendiisocyanat (HDI) und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan.
- 10 3. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Monomeren I 15 und II mehr als 90 bis einschließlich 100 Mol-% an Monomeren I enthält.
4. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer V 20 ausgewählt ist aus Milchsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Triméthylolessigsäure, Hydroxypivalinsäure und Glucuronsäure.
5. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer V 25 ausgewählt ist aus Milchsäure und Dimethylolpropionsäure.
6. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer V Dimethylolpropionsäure ist.
- 30 7. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer VI ausgewählt ist aus Ethylendiamin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan und 4,4'-Di(aminocyclohexyl)-methan.
8. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer VI 40 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan ist.
9. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das >N-H/NCO-Äquivalentverhältnis für die Monomere VI/Monomere (I + II) 45 0,02 bis 0,4 beträgt.

10. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Gegenion der Carboxygruppen der eingebauten Monomere V. Ammonium NH₄⁺ vorliegt.

5

11. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Monomere in Abwesenheit von Metallorganylen durchgeführt wird.

10

12. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, erhältlich durch Umsetzung der Monomere in Anwesenheit eines Cäsiumsalzes.

15

13. Wässrige Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, enthaltend dispers verteilte Polyurethan-Partikel, die eine Teilchengröße von 1 bis 20 µm aufweisen.

20

14. Verwendung von wässrigen Polyurethanzubereitungen gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Beschichtung von Textilien, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe.

25

15. Textilien, Leder, Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Papier oder Pappe, beschichtet mit einer wässrigen Polyurethanzubereitung gemäß einem Ansprache 1 bis 13.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 04604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/73 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 072 652 A (BAYER AG) 31 January 2001 (2001-01-31) claims 1,5	1-11, 13-15
A	column 3, line 4 - line 16 column 7, line 47 - line 48 column 10, line 54 -column 11, line 22; example 4	12
X	US 5 610 232 A (DUAN YOULU ET AL) 11 March 1997 (1997-03-11) column 8, line 15 - line 50 Vergleichsbeispiel 4	1,2,4-7, 9,11
X	EP 0 204 938 A (BAYER AG) 17 December 1986 (1986-12-17) page 16 -page 17; examples 1-8,10-13; table 1	1-6,11, 14,15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Invention
- *X* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

4 August 2003

Date of mailing of the International search report

18/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 4604

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1072652	A	31-01-2001	DE	19943933 A1		01-02-2001
			BR	0003227 A		13-03-2001
			CA	2314523 A1		30-01-2001
			CN	1282768 A		07-02-2001
			EP	1072652 A2		31-01-2001
			JP	2001098214 A		10-04-2001
			PL	341753 A1		12-02-2001
			US	6482885 B1		19-11-2002
US 5610232	A	11-03-1997	US	5608000 A		04-03-1997
			US	5703158 A		30-12-1997
			AT	188496 T		15-01-2000
			AU	695629 B2		20-08-1998
			AU	6102796 A		30-12-1996
			CA	2219378 A1		19-12-1996
			DE	69606033 D1		10-02-2000
			DE	69606033 T2		13-07-2000
			EP	0830402 A1		25-03-1998
			ES	2142591 T3		16-04-2000
			JP	11507675 T		06-07-1999
			NZ	310261 A		29-04-1999
			WO	9640811 A1		19-12-1996
			AT	181935 T		15-07-1999
			AU	683344 B2		06-11-1997
			AU	1556895 A		27-03-1996
			CA	2197186 A1		14-03-1996
			DE	69510678 D1		12-08-1999
			DE	69510678 T2		10-02-2000
			EP	0779903 A1		25-06-1997
			ES	2134433 T3		01-10-1999
			JP	2955021 B2		04-10-1999
			JP	10506658 T		30-06-1998
			KR	209563 B1		15-07-1999
			NZ	279057 A		19-12-1997
			WO	9607540 A1		14-03-1996
			US	5637639 A		10-06-1997
			US	5872182 A		16-02-1999
			AT	169313 T		15-08-1998
			AU	676583 B2		13-03-1997
			AU	7055994 A		10-04-1995
			DE	69412289 D1		10-09-1998
			DE	69412289 T2		15-04-1999
			EP	0746579 A1		11-12-1996
			JP	2726566 B2		11-03-1998
			JP	9500413 T		14-01-1997
			WO	9508583 A1		30-03-1995
EP 0204938	A	17-12-1986	DE	3516806 A1		13-11-1986
			DE	3661019 D1		01-12-1988
			EP	0204938 A1		17-12-1986

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP

4604

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/73 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 072 652 A (BAYER AG) 31. Januar 2001 (2001-01-31) Ansprüche 1,5	1-11, 13-15
A	Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 16 Spalte 7, Zeile 47 - Zeile 48 Spalte 10, Zeile 54 - Spalte 11, Zeile 22; Beispiel 4	12
X	US 5 610 232 A (DUAN YOULU ET AL) 11. März 1997 (1997-03-11) Spalte 8, Zeile 15 - Zeile 50 Vergleichsbeispiel 4	1,2,4-7, 9,11
X	EP 0 204 938 A (BAYER AG) 17. Dezember 1986 (1986-12-17) Seite 16 -Seite 17; Beispiele 1-8,10-13; Tabelle 1	1-6,11, 14,15

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
4. August 2003	18/08/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Öhm, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP C 4604

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1072652	A	31-01-2001	DE 19943933 A1 BR 0003227 A CA 2314523 A1 CN 1282768 A EP 1072652 A2 JP 2001098214 A PL 341753 A1 US 6482885 B1	01-02-2001 13-03-2001 30-01-2001 07-02-2001 31-01-2001 10-04-2001 12-02-2001 19-11-2002
US 5610232	A	11-03-1997	US 5608000 A US 5703158 A AT 188496 T AU 695629 B2 AU 6102796 A CA 2219378 A1 DE 69606033 D1 DE 69606033 T2 EP 0830402 A1 ES 2142591 T3 JP 11507675 T NZ 310261 A WO 9640811 A1 AT 181935 T AU 683344 B2 AU 1556895 A CA 2197186 A1 DE 69510678 D1 DE 69510678 T2 EP 0779903 A1 ES 2134433 T3 JP 2955021 B2 JP 10506658 T KR 209563 B1 NZ 279057 A WO 9607540 A1 US 5637639 A US 5872182 A AT 169313 T AU 676583 B2 AU 7055994 A DE 69412289 D1 DE 69412289 T2 EP 0746579 A1 JP 2726566 B2 JP 9500413 T WO 9508583 A1	04-03-1997 30-12-1997 15-01-2000 20-08-1998 30-12-1996 19-12-1996 10-02-2000 13-07-2000 25-03-1998 16-04-2000 06-07-1999 29-04-1999 19-12-1996 15-07-1999 06-11-1997 27-03-1996 14-03-1996 12-08-1999 10-02-2000 25-06-1997 01-10-1999 04-10-1999 30-06-1998 15-07-1999 19-12-1997 14-03-1996 10-06-1997 16-02-1999 15-08-1998 13-03-1997 10-04-1995 10-09-1998 15-04-1999 11-12-1996 11-03-1998 14-01-1997 30-03-1995
EP 0204938	A	17-12-1986	DE 3516806 A1 DE 3661019 D1 EP 0204938 A1	13-11-1986 01-12-1988 17-12-1986

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.